

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

Norifumi HASEGAWA

Serial No.: 10/667,974

Filed: September 23, 2003



For: MIXED CONDUCTOR AND MIXED CONDUCTOR PRODUCING METHOD

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 USC 119

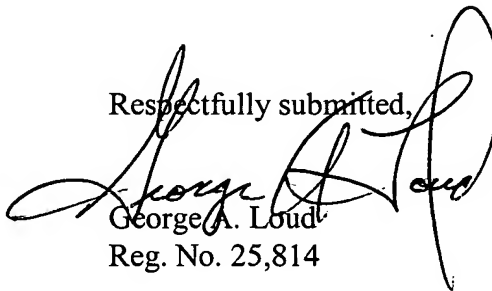
Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of Japanese Application No. 2003-139431 filed May 16, 2003 and of Japanese Application No. 2003-160342 filed June 5, 2004, under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act, July 14, 1967), is hereby requested and the right of priority provided in 35 USC 119 is here claimed.

In support of this claim to priority certified copies of said original foreign applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,



George A. Loud
Reg. No. 25,814

Dated: March 5, 2004

LORUSSO, LOUD & KELLY
3137 Mount Vernon Avenue
Alexandria, VA 22305

(703) 739-9393

10/667974

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 1 6 日
Date of Application:

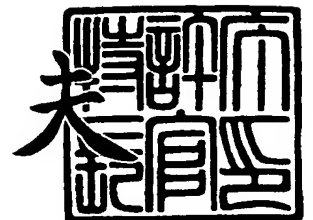
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 3 9 4 3 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 3 9 4 3 1]

出 願 人 株式会社エクス・リサーチ
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 7 6 1 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 EQ03-024

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区外神田 2 丁目 1 9 番 1 2 号 株式会社エ
クォス・リサーチ内

【氏名】 長谷川 規史

【特許出願人】

【識別番号】 591261509

【氏名又は名称】 株式会社エクォス・リサーチ

【代理人】

【識別番号】 100109069

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 敬

【電話番号】 052-218-9077

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053729

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子伝導性及びプロトン伝導性を併せ持つ混合伝導体並びにその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

電子を移動可能な電子伝導材料の出発原料であるレソルシノールと、プロトン移動可能なプロトン伝導材料の出発原料であるリン酸トリメチルとを脱水重合により結合して前駆体とし、該前駆体を不活性ガス雰囲気中で加熱処理して得たことを特徴とする電子伝導性及びプロトン伝導性を併せ持つ混合伝導体。

【請求項2】

電子を移動可能な電子伝導材料の出発原料であるレソルシノールと、プロトン移動可能なプロトン伝導材料の出発原料であるリン酸トリメチルとを脱水重合により結合して前駆体を得る第1工程と、

該前駆体を不活性ガス雰囲気中で加熱処理する第2工程とを備えたことを特徴とする電子伝導性及びプロトン伝導性を併せ持つ混合伝導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子を伝導する性質である電子伝導性及びプロトンを伝導する性質であるプロトン伝導性を併せ持つ混合伝導体と、その製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子伝導性及びイオンを伝導する性質であるイオン伝導性を併せ持つ混合伝導体として、(1) 電子と O^{2-} とを移動可能な CeO_2 、 ZrO_2 、ペロブスカイト型酸化物、(2) 電子と Cu^+ 又は Ag^+ とを移動可能なハロゲン化物(CuI)、カルコゲナイド(Cu_2S 、 Ag_2S)、(3) 電子と Li^+ とを移動可能な金属間化合物($Li-Al$ 等)、酸化物(Li_xWO_3 等)、カルコゲン層間化合物(Li_xTiS_2)、グラファイト系、ポリアセチレン類錯体が知られている。電子と O^{2-} とを移動可能な混合伝導体は、固体酸化物型燃料電池(SOFC

) の触媒層及び触媒担体で使用されている。

【0003】

また、電子伝導性及びプロトン伝導性を併せ持つ以下の混合伝導体としては、Pd、LaNi₅等の水素吸蔵合金、ReO₃、WO₃等の酸化物及び2,2'-bipyridine-imidazole誘導体を用いた錯体が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、室温～200°C程度の低温度領域で良好な電子伝導性及びプロトン伝導を併せ持ち、安価で安定な混合伝導体は存在しない。このため、室温～200°C程度の低温度領域で作動させる例えばプロトン移動型燃料電池には従来の混合伝導体を用いられていない。

【0005】

特に、水素吸蔵合金からなる混合伝導体は、(1) 室温近傍でのプロトン伝導度が小さい、(2) 重い、(3) コストが高い、(4) 水、酸素、CO等、水素雰囲気以外で使用すると失活しやすい、(5) 繰り返して使用すると微粉化する、(6) 酸性雰囲気での使用に制限を生じやすい等の課題がある。なお、Pdからなる水素吸蔵合金は、水素雰囲気以外の失活性及び酸性雰囲気の使用制限が問題にならない。また、ReO₃やWO₃の混合伝導体はプロトン伝導度が小さい。なお、イオン交換樹脂であるNafion (登録商標) 中の水素拡散係数 (cm^2/sec) は 1.4×10^{-7} (25°C)、Pdからなる水素吸蔵合金中の水素拡散係数は 5×10^{-7} (25°C)、ReO₃からなる水素吸蔵合金中の水素拡散係数は 1×10^{-11} (27°C)、WO₃からなる水素吸蔵合金中の水素拡散係数は $7 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-11}$ である。Nafion (登録商標) の水素拡散係数で燃料電池が成立するのであれば、他物質の拡散係数程度では燃料電池としての成立性は危惧される。

【0006】

本発明は、設置環境の制約を受けず、安価であり、安定しており、室温～200°C程度の低温度領域で良好な電子伝導性及びプロトン伝導性を併せ持つ混合伝導体を提供することを解決すべき課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を行うことにより課題を解決できる混合伝導体を完成し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

すなわち、本発明の電子伝導性及びプロトン伝導性を併せ持つ混合伝導体は、電子を移動可能な電子伝導材料の出発原料であるレソルシノールと、プロトンを移動可能なプロトン伝導材料の出発原料であるリン酸トリメチルとを脱水重合により結合して前駆体とし、該前駆体を不活性ガス雰囲気中で加熱処理して得たことを特徴とする。

【0009】

発明者は、 π 電子を有する有機化合物であるレソルシノールと、プロトン伝導性を有する無機酸化合物であるリン酸トリメチルとを脱水重合により結合して前駆体とした後、この前駆体を不活性ガス（窒素ガスを含む。）雰囲気中で加熱処理することにより、良好な電子伝導性とプロトン伝導性とを併せ持つ混合伝導体を得た。このため、この混合伝導体は、室温～200℃程度で良好な電子伝導性とプロトン伝導性とを併せ持つと考えられる。

【0010】

有機化合物は不飽和結合を有しておれば π 電子を有するため、本発明に係る有機化合物は二重結合（SP²）又は三重結合（SP³）を有するものである。また、プロトン伝導性を有するプロトン伝導材料は、無機酸化合物に限られず、プロトン伝導性を有する他の物質でもよいと考えられる。これらを脱水縮合して前駆体を得、この前駆体を過熱処理を行う。こうして得られた混合伝導体は、水分存在下においても、プロトン伝導性を付与するプロトン伝導部の脱落、溶出が無い。

【0011】

このため、本発明の電子伝導性及びプロトン伝導性を併せ持つ混合伝導体の製造方法は、電子を移動可能な電子伝導材料の出発原料であるレソルシノールと、プロトンを移動可能なプロトン伝導材料の出発原料であるリン酸トリメチルとを

脱水重合により結合して前駆体を得る第1工程と、該前駆体を不活性ガス雰囲気中で加熱処理する第2工程とを備えたことを特徴とする。

【0012】

より具体的には、第1工程では、レソルシノールとリン酸トリメチルとを脱水縮重合させて前駆体を得る。また、第2工程では、前駆体を不活性ガス（窒素ガスを含む。）雰囲気中で500～1000℃に加熱する。これにより、電子伝導性及びプロトン伝導性を併せ持つ混合伝導体を製造することができる。発明者の認識によれば、不飽和結合を有する有機化合物としては、レソルシノールの他、フェノール、2-フェニルフェノール、フェニルフォスホン酸等の芳香族炭化水素化合物、アルケン、アルキン（半導体）系炭化水素を用いることができる。また、プロトンを移動可能なプロトン伝導材料としては、リン酸の他、タングストリン酸等の固体酸、珪素酸化物、ジルコニア酸化物、タングステン酸化物等の無機酸化物を用いることができる。

【0013】

電子伝導性は第2工程で前駆体に熱処理を施さないと発生しない。但し、第2工程において、前駆体が本当に結合しているか否かは不明であり、電子伝導部とプロトン伝導部とがインターカレーションしているか、他の構造をとっているかも知れない。

【0014】

本発明の混合伝導体を水素-空気(酸素)燃料電池等のプロトン移動型燃料電池の触媒担体に利用し、反応層を形成した場合、従来のプロトン移動型の燃料電池においてイオン交換膜と電極構造とを繋ぐバインダー材料としてのNafion（登録商標）等のイオン交換樹脂が不要になるか、若しくは使用量の低減が可能になる。

【0015】

このため、この場合には、電極構造の一部であって、カーボン等の触媒担体に担持されている白金等の触媒を100%利用することができるとともに触媒の脱落を防止することができる。すなわち、触媒担体としてのカーボン粒子に担持されている触媒は、カーボン粒子の細孔に担持され、プロトンの移動を補助し、か

つカーボン粒子及び触媒、さらに電解質膜とを繋ぐためのバインダーとしてのイオン交換樹脂で被覆することにより、電子伝導性及びプロトン伝導性に基づき電池反応を行うのであり、そのようなカーボン粒子に担持された触媒をバインダーであるイオン交換樹脂で全て被覆することは困難なため、担持された何割かの触媒は実際には機能しない。これに対し、本発明の混合伝導体はそれ自身で電子伝導性及びプロトン伝導性を併せ持つため、この混合伝導体に触媒を担持すれば、全ての触媒に接触するので、触媒を 1 0 0 % 利用することが可能になる。また、従来のイオン交換樹脂で覆われた触媒はイオン交換樹脂の膨潤及び収縮により脱落しやすいのであるが、本発明の混合伝導体に触媒を担持すればそのような脱落を生じない。このため、触媒の有効利用による電池性能の向上を実現することができる。また、触媒の使用量を低減し、燃料電池の製造コストの低廉化を実現することもできる。

【 0 0 1 6 】

また、この場合には、イオン交換樹脂による燃料ガスの供給阻害が無くなるため、電池性能の向上も可能となる。

【 0 0 1 7 】

したがって、本発明の混合伝導体を水素－空気（酸素）燃料電池等のプロトン移動型燃料電池の反応層の触媒担体に使用とすると、設置環境の制約、プロトン伝導性の不足、低耐久性、低電池性能等を解決することができる。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体化した実施形態を図面を参照しつつ説明する。

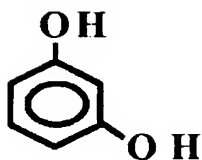
【 0 0 1 9 】

「第 1 工程」

不飽和結合を有する有機化合物として、化 1 に化学式を示すレソルシノールを第 1 の出発原料として用いた。また、プロトン伝導材料として、化 2 に化学式を示すリン酸トリメチルを第 2 の出発原料として用いた。

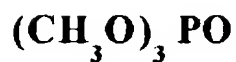
【 0 0 2 0 】

【化1】



【0021】

【化2】

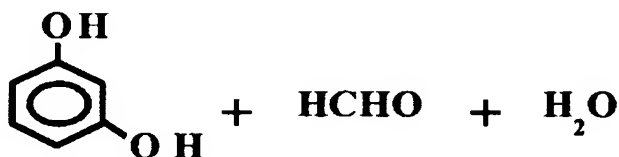


【0022】

そして、化3に示すように、レソルシノールにホルムアルデヒドを求核付加反応させ、レソルシノールに $-\text{CH}_2\text{OH}$ を導入した第1化合物を得る。レソルシノールとホルムアルデヒドとのモル比は1:2である。

【0023】

【化3】



【0024】

また、化4に示すように、リン酸トリメチルにエチルアルコール、水及び塩酸を添加し、加水分解した溶液である第2化合物を得る。

【0025】

【化4】



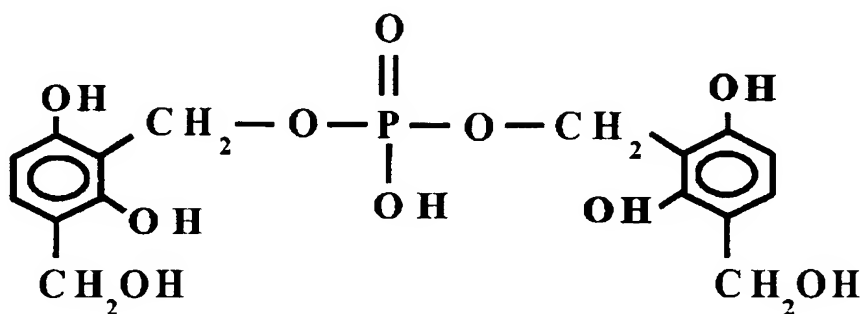
【0026】

そして、第1化合物に第2化合物を添加する。この際、レソルシノールとリン

酸トリメチルとのモル比は5:2とする。この後、この混合物に触媒としての Na_2CO_3 を添加する。この混合物を密封下、室温で数時間放置した後、さらに密封下、 70°C で2日間放置してゲル化する。このゲルを密封下、 90°C で1日間放置後、大気開放下、 120°C で数時間放置する。こうして、脱水縮重合及び乾燥させ、前駆体を得る。この前駆体は化5の化学式を有しているものと推定される。

【0027】

【化5】



【0028】

「第2工程」

その前駆体を窒素ガス雰囲気下、 500°C 、 800°C 又は 1000°C で4時間熱処理し、試験体を得る。

【0029】

電子伝導度及びプロトン伝導度を測定するため、得られた試験体を粉砕した後、SPS法（放電プラズマ焼結法）により 500°C で加圧焼成し、測定用試料を作製した。 500°C で熱処理した試験体の測定用試料は比較例1である。 800°C で熱処理した試験体の測定用試料が実施例1であり、 1000°C で熱処理した試験体の測定用試料が実施例2である。

【0030】

「電子伝導度」

各測定用試料を集電板で挟み込み、これに1A、3A又は5Aの直流電流を印加した時の電圧に基づいて電子比抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)を算出した。比較試料として、プロトン伝導材料であるリン酸トリメチルを添加しないものも同様に測定した。

。n = 1 の結果を表 1 に示す。リンを添加していない比較試料は、熱処理温度が 500 ° C の場合には、40 MΩ · cm 以上の電子比抵抗を示す絶縁体であった。

【0031】

【表 1】

熱処理温度 (° C)	500	800	1000
測定用試料	138	0.35	0.13
比較試料	—	0.65	0.18

【0032】

表 1 より、リンを添加した測定用試料は、熱処理温度が 800 ° C 又は 1000 ° C の場合に、優れた電子伝導性を有することがわかる。

【0033】

「プロトン伝導度」

図 1 に示すように、上記各測定用試料及び各比較試料 T を Nafion (登録商標) からなるイオン交換膜 1 a、1 b で挟み込む。また、一面に Pt からなる触媒層 2 a、3 a をもつカーボンクロス 2、3 を用意し、これらの各触媒層 2 a、3 a 側でイオン交換膜 1 a、1 b を挟み込む。そして、イオン交換膜 1 a、1 b によって電子をブロッキングしながら、60 ° C、飽和湿度雰囲気下、窒素及び水素雰囲気中において、カーボンクロス 2、3 間に電圧を印加し、その応答電流からプロトン伝導度 (S / cm) を算出した。n = 1 の結果を結果を表 2 に示す。この結果は測定系のイオン交換膜等の他の部材の抵抗及び接触抵抗の全てを反映しているものであるため、各測定用試料及び各比較試料自体のプロトン伝導度は、この結果以上であることは明らかである。リンを添加していない比較試料のプロトン伝導度は測定下限である。リンを添加していない比較試料は、熱処理温度が 500 ° C の場合には、多分、プロトン伝導性がないと思われる。

【0034】

【表 2】

熱処理温度 (° C)	500	800	1000
測定用試料	2.6×10^{-3}	1.3×10^{-3}	7.3×10^{-4}
比較試料	—	1.0×10^{-6} 以下	1.0×10^{-6} 以下

【0035】

また、印加電圧と応答電流の時間推移との関係を図2に示す。図2より、上記各測定用試料に電圧を印加した場合、窒素中では電流が流れず、水素ガスに変更した場合に電流が流れることがわかる。このため、リンを添加した測定用試料は、熱処理温度が500°C、800°C又は1000°Cの場合に、優れたプロトン伝導性を有することがわかる。但し、これらによるプロトン伝導のメカニズムは不明である。一方、リンを含有していない比較試料は応答電流が流れない。

【0036】

したがって、測定用試料のうち、実施例1、2は、室温～200°C程度で良好な電子伝導性とプロトン伝導性とを併せ持つ混合伝導体であることがわかる。

【0037】

「安定性」

上記各測定用試料及び各比較試料を純水中に浸漬し、リンの脱落の有無を確認した。水への浸漬条件として、各測定用試料及び各比較試料0.1gを100ccの純水に浸漬させ、浸漬時間と、リン残存率との関係を求めた。リン含有率は、EDX分析装置を用いて測定した。結果を図3に示す。

【0038】

図3より、90時間の試験においても、実施例1の混合伝導体は90%程度、実施例2の混合試験体は80%程度リンを残存させられることがわかる。よって、実施例1、2の混合伝導体は優れた安定性を有することがわかる。

【0039】

したがって、実施例1、2の混合伝導体は、設置環境の制約を受けず、安価であり、安定しており、室温～200°C程度の低温度領域で良好な電子伝導性及びプロトン伝導性を併せ持つものであることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施形態に係り、測定用試料等のプロトン伝導度を測定するための構成を示す模式断面図である。

【図 2】実施形態に係り、測定用試料等の印加電圧と応答電流の時間推移との関係を示すグラフである。

【図 3】実施形態に係り、測定用試料等のリンの安定性を示すグラフである。

【符号の説明】

1 a、1 b…イオン交換膜

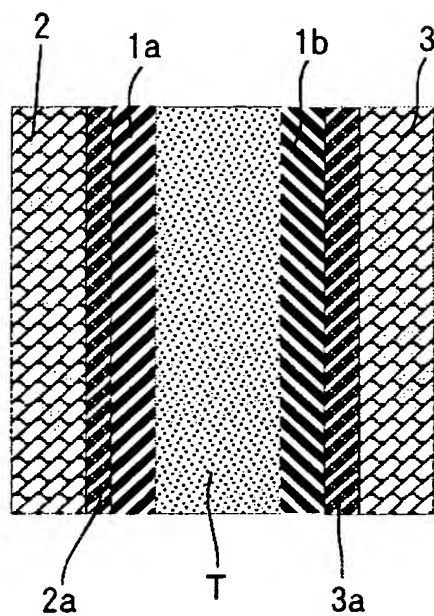
2 a、3 a…触媒層

2、3…カーボンクロス

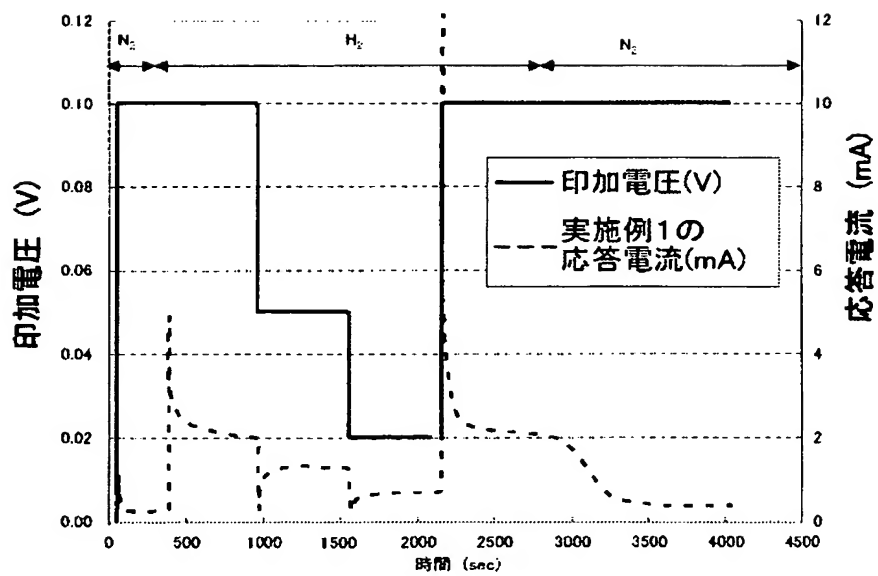
【書類名】

図面

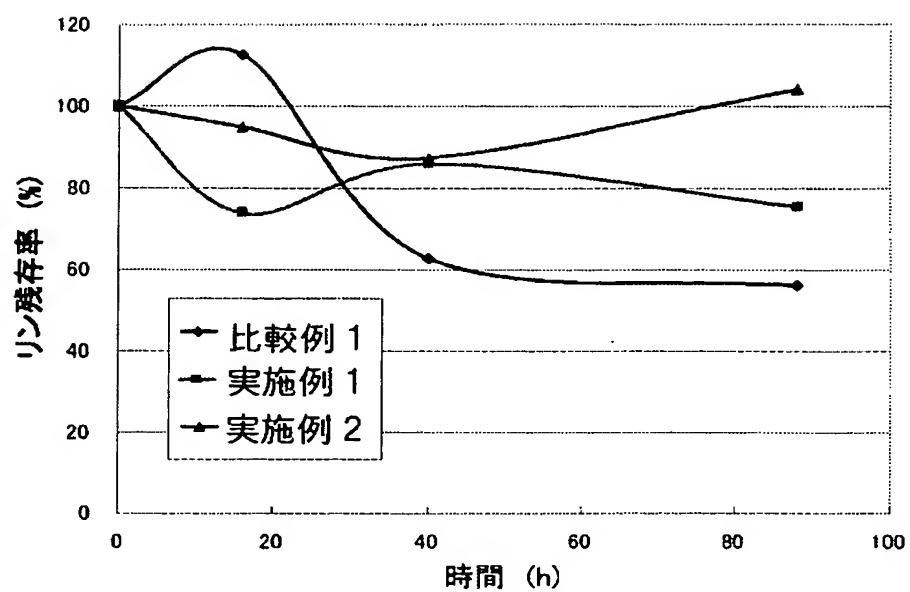
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 設置環境の制約を受けず、安価であり、安定しており、室温～200℃程度の低温度領域で良好な電子伝導性及びプロトン伝導性を併せ持つ混合伝導体を提供する。

【解決手段】 電子を移動可能な電子伝導材料の出発原料であるレソルシノールと、プロトンを移動可能なプロトン伝導材料の出発原料であるリン酸トリメチルとを脱水重合により結合して前駆体とし、この前駆体を不活性ガス雰囲気中で加熱処理して得た電子伝導性及びプロトン伝導性を併せ持つ混合伝導体である。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 3 9 4 3 1
受付番号	5 0 3 0 0 8 2 1 0 1 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 5 月 2 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 5月16日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 3 9 4 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 2 6 1 5 0 9]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 1 1 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区外神田 2 丁目 1 9 番 1 2 号

氏 名

株式会社エクス・リサーチ